2M、3O 和 4M 型钙钛锆石固化体的 α 粒子辐照行为研究

吉诗银[1,2,3]，吉秀华[1]，宋衍浩[1]，丁艺[1]，廖长忠[4,#]，李玉红[5,#]

（1. 西南科技大学国防科技学院，四川 绵阳 621010；

2. 西南科技大学 核废物与环境安全省部共建协同创新中心，四川 绵阳 621010；

3. 西南科大四川天府新区创新研究院，四川 成都 610299；

4. 广西大学资源环境与材料学院，广西 南宁 530004；

5. 兰州大学核科学与技术学院，甘肃 兰州 730000）

摘　要：高放废物固化体的长期辐照稳定性是评价其深地质处置安全性的关键指标之一。本文利用 500 keV He^{2+}离子束辐照 2M、3O 和 4M 型钙钛锆石陶瓷固化体，研究高放核素长期 α 衰变辐照对陶瓷结构的损伤行为。三种钙钛锆石样品通过传统高温固相法（1400 ℃，48h 两次烧结）合成。掠入射 X 射线衍射（GIXRD）、Raman 光谱和 XPS 研究结果发现在 α 粒子辐照下，zirconolite-2M 固化体在辐照非晶化的过程中经历了 zirconolite-2M 到 zirconolite-4M 到 pyrochlore 的结构演变；zirconolite-3O 在 5×10^{15} ions/cm^2 剂量下部分晶体结构转变为钙钛矿，在 1×10^{16} ions/cm^2 以上剂量快速转变为无序烧绿石；zirconolite-4M 样品在 1×10^{17} ions/cm^2 剂量时依旧保留 zirconolite-4M 主相，次生无序烧绿石/缺陷萤石晶相。综上，从维持晶体结构稳定性来看 zirconolite-2M 和 zirconolite-3O 的抗 α 粒子辐照能力相似，略弱于 zirconolite-4M 固化体。

关键词：钙钛锆石；α 粒子；离子束辐照；高放废物固化；辐照效应

中图分类号：O571　　**文献标志码**：A　　**doi:**

1 引言

深地质处置是国际公认的高放废物最终处置方案，其核心是高放废物固化。1979 年 Ringwood 等提出人造岩石固化高放废物后逐渐形成了钛酸盐、磷酸盐和硅酸盐陶瓷等陶瓷固化基材，其中以萤石衍生氧化物结构陶瓷固化性能尤为突出，如钙钛锆石（zirconolite）和烧绿石（pyrochlore）[1-3]。萤石衍生结构固化高放废物核素后会发生内部结构演化，如钙钛锆石（ABC_2O_7）的 A、B 位晶格同时固化锕系核素通常出现 zirconolite-2M（2M 型钙钛锆石）到 zirconolite-4M（4M 型钙钛锆石）再到烧绿石的晶相演变，作者前期工作发现 A 位

收稿日期：2023-mm-dd；　**修改日期**：2024-mm-dd

基金项目：国家自然科学基金项目(12105235，U2167221)；四川省自然科学基金(2023NSFSC1310, 2021JDTD0019)；西南科技大学博士基金(20zx7146)

作者简介：吉诗银(1993－)，男(汉族)，四川绵阳，特聘副教授，博士，粒子物理与原子核物理；E-mail：jishy@swust.edu.cn。

通信作者：廖长忠，E-mail：liaocz29@connect.hku.hk；李玉红，E-mail：liyuhong@lzu.edu.cn。

固化高放核素，C 位用三价 Al/Fe 作为电荷补偿取代时发生 zirconolite-2M 到 zirconolite-3O（3O 型钙钛锆石）的相变，钙钛矿（perovskite）杂相伴生于 zirconolite-2M[4-8]。其中，zirconolite-2M 和 zirconolite-4M 分别是双层和四层单斜结构，空间群 *C2/c*（No.15），zirconolite-3O 为三层正交结构，空间群 *Acam*（No.64），图 2 展示了它们结构示意图[9-11]。 Zirconolite-2M、zirconolite-3O 和 zirconolite-4M 均属于萤石衍生结构陶瓷，是高放废物的潜在固化基材，在长期深地质处置过程中的结构稳定性受到国内外学者广泛关注。

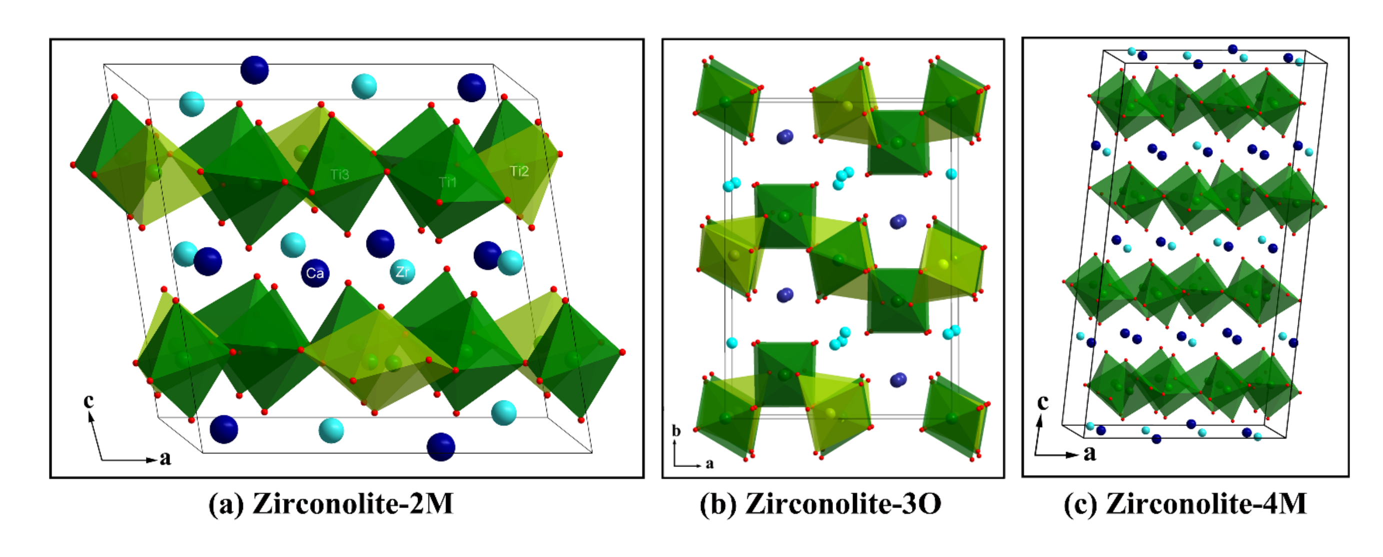


图 1　Zirconolite-2M (a)、zirconolite-3O (b)、zirconolite-4M (c)的结构示意图（在线彩图）

高放废物固化体的结构损伤与失效主要来自于高放核素自辐照和地下水侵蚀。深地质处置的多层屏障系统可以有效阻止地下水的侵蚀，而高放核素的放射性衰变持续辐照损伤固化体结构。钙钛锆石的辐照损伤研究始于上世纪八十年代，1983 年，Ewing 和 Headley 研究发现天然钙钛锆石（$CaZrTi_2O_7$）在自发 α 衰变辐照到 10^{26}alphas/m^3 或~2 dpa（displacements per atom）剂量时非晶[12]，1986 年 Lumpkin 等人发现 Sri Lanka 地区经受天然辐照剂量~2 dpa 后非晶的钙钛锆石具有随机排布的三维网状结构，在 1000-1100 ℃退火再结晶，再结晶路径从无序萤石到 zirconolite-2M 结构，经历 5.5 亿年天然辐照损伤的钙钛锆石只发生了轻微的地球化学蚀变[13]；2011 年，Gilbert 等人利用 200 keV He^+离子在室温下外部辐照 $Ca_{0.8}Nd_{0.2}ZrTi_{1.8}Al_{0.2}O_7$ 型钙钛锆石，在剂量达到约 2 dpa 时依旧没有发现明显的结构损伤，只在约 0.55μm-0.75μm 深度观察到 He^+的富集和原子离位[14]。1984 年 Clinard 等人发现 5 mol% ^{238}Pu 掺杂的钙钛锆石在室温下存放 800 天后晶胞肿胀约 5.5 vol.% 接近饱和，zirconolite-2M 经历高度无序到原子重排再非晶的过程[15]；Foltyn 等人利用差热分析发现 $CaPuTi_2O_7$ 贮藏 35-1198 天的辐射释热与贮藏能量、晶相转变温度和转变的突然性相关，未对损伤行为与内在机制进行深入研究[16]；2006 年 Jorion 等人再次报道了 10 wt.% $^{238}PuO_2$ 掺杂的钙钛锆石（理论密度的 90%）在室温、250℃和 500℃贮藏的自辐照损伤，发现在室温条件的宏观和微观肿胀率分别为~2.2%/10^{18} α/g 和~1.3%/10^{18} α/g，肿胀率随温度升高而降低，在 2.2×10^{18} α/g 剂量下开始非晶[17]；Strachan 等人发现 ^{238}Pu 自辐照剂量达到 2.6×10^{18} α/g 时钙钛锆石产生严重的非晶化[18]。

研究高放核素固化体自辐照的测试手段、操作危险度和难度较高，因此许多研究者引入外照射来模拟高放核素固化体的自发衰变辐照效应。Deschanels 等采用 ^{238}Pu 自辐照和 Au 离子外部辐照研究发现钙钛锆石在室温下的非晶化剂量约为 0.3 dpa，宏观饱和肿胀率约 6%，缺陷恢复退火温度约为 800 ℃，而 ^{238}Pu 自辐照缺陷恢复只需 500℃[19]。Ewing 和 Wang 利用 1.5 MeV Kr^+辐照发现天然钙钛锆石的非晶化剂量约为 0.3dpa（室温 25 ℃），比自辐照低近 6 倍，原因是 Kr^+离子的损伤率比 α 衰变高 2×10^{12} 倍，在自发 α 衰变损伤过程中部分点缺陷损伤会自发恢复[20]。1999 年，Wang 等人用 1.5 MeV Xe^+和 1.0 MeV Kr^+辐照发现了钙钛锆石到烧绿石到无序萤石再非晶化的结构损伤过程，临界非晶化温度分别为 710 K 和 654 K[21]；2000 年，他们用 1 MeV Kr^+离子对六种钙钛锆石辐照发现了类似的结构损伤过程[22]。Dacoisne 等人用 2MeV Kr^+离子在室温条件下辐照 $Ca_{0.8}Nd_{0.2}ZrTi_{1.8}Al_{0.2}O_7$ 发现钙钛锆石完全转变为萤石型超晶格后再非晶，在非晶化过程中 Ti 的价态不变，配位数改变[23]。Smith 等人原位辐照研究发现钙钛锆石与烧绿石在 1.5 MeV Kr^+离子辐照下的临界剂量相近（约 $3.5\text{-}6.1\times10^{14}$ ions/cm^2），低于钙钛矿（约 1.8×10^{15} ions/cm^2）[24]。李玉红教授课题组对钛基烧绿石的辐照损伤效应开展了大量研究，基本探清烧绿石的辐照损伤过程为晶格肿胀到无序烧绿石再到无序萤石最后非晶[25-29]。

综上，钙钛锆石（几乎为 zirconolite-2M）的辐照损伤研究主要集中在上个世纪末；对烧绿石的辐照损伤行为研究相对较多。然而，许多研究发现以 zirconolite-2M 为端元固化高放废物后常常转化其他钙钛锆石有序结构，如 zirconolite-3O 和 zirconolite-4M，研究他们的辐照损伤行为及耐辐照性能对长期地质处置稳定性评价具有重要意义[4-8, 30, 31]。因此，本文采用 500 keV He^{2+}离子束辐照 zirconolite-2M ($Ca_{0.6}Nd_{0.4}ZrTi_{1.6}Fe_{0.4}O_7$)、zirconolite-3O ($Ca_{0.2}Nd_{0.8}ZrTi_{1.2}Fe_{0.8}O_7$)和 zirconolite-4M ($Ca_{0.53}Nd_{0.7}Zr_{0.72}Ti_2O_7$)三类钙钛锆石固化体，模拟其在地质处置库中长期 α 衰变辐照损伤行为。辐照前后的晶相结构损伤与演变、非晶化等通过 TRIM 模拟、掠入射 X 射线衍射（GIXRD）、拉曼光谱（Raman）与 X 射线光电子谱（XPS）等手段研究。主要通过陶瓷材料在离子束辐照下的结晶物相结构演变、无序度与非晶化程度来探究 2M、3O 和 4M 三类钙钛锆石固化体的耐辐照性能及辐照结构损伤的异同等。

2 实验与研究方法

2.1 预辐照样品制备

采用传统高温固相法在 1400℃ 48h 两次烧结合成 $Ca_{0.6}Nd_{0.4}ZrTi_{1.6}Fe_{0.4}O_7$ (zirconolite-2M)、$Ca_{0.2}Nd_{0.8}ZrTi_{1.2}Fe_{0.8}O_7$ (zirconolite-3O)和 $Ca_{0.53}Nd_{0.7}Zr_{0.72}Ti_2O_7$ (zirconolite-4M)钙钛锆石固化体样品，无放射性的 Nd^{3+}作为三价锕系核素替代物。原料均选用上海阿拉丁公司的 $CaCO_3$、Nd_2O_3、ZrO_2、Fe_2O_3 和 TiO_2（纯度≥99.99%）氧化物粉末。样品合成后通过 XRD 和背散射 SEM 测试确认获得含有微量钙钛矿的 zirconolite-2M 和单相 zirconolite-3O、zirconolite-4M 样品。选取成型较好的陶瓷块体依次用 9、6、3、1、0.5 和 0.25μm 规格的金刚石悬浮喷雾抛光剂逐步抛光，直至获得光滑如镜的抛光面，然后，通过水和无水乙醇超声清洗样品去除抛光液/介质残留，获得镜面（抛光面）预辐照样品。

2.2 α 离子束辐照实验

α 离子束辐照实验在中国科学院兰州近代物理研究所 320 kV 低能重离子综合研究平台完成。He^{2+}离子辐照能量为 500 keV，剂量分别为 5×10^{15} ions/cm^2、1×10^{16} ions/cm^2、5×10^{16} ions/cm^2 和 1×10^{17} ions/cm^2。实验条件为室温，前法和后法的电流分别为~5.09μA 和~6.8μA，束斑面积约 2.7cm^2，注量率约 7.8×10^{12} ions/cm^2·s。采用 SRIM 软件的 TRIM 模块计算了三种钙钛锆石固化体的 α 离子辐照损伤，原子离位阈能取 50eV，全损伤级联详细算模型，计算结果如图 2 所示[32]。在 1×10^{15} ions/cm^2 剂量下，2M、3O 和 4M 型钙钛锆石的最大 DPA 分别为 0.0196、0.0192 和 0.0194，最大 DPA 对应照射深度分别约为 0.71μm、0.67μm 和 0.69μm；最大辐照损伤深度分别为 0.82μm、0.80μm 和 0.81μm。通过计算结果说明三种钙钛锆石的 α 离子损伤 DPA 和深度近似相等。

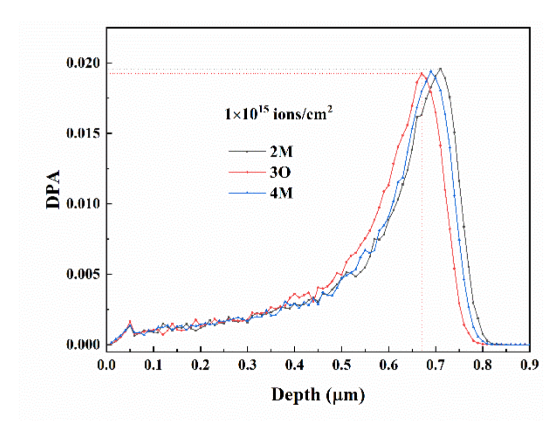


图 2　TRIM 模拟 500 keV He^{2+}离子辐照 2M、3O、4M 型钙钛锆石的离位损伤（DPA）（在线彩图）

2.3 测试表征

掠入射 X 射线衍射（GIXRD）测试在兰州大学核科学与技术学院的 Rigaku SmartLab 衍射仪上完成。X 射线源为 Cu-Kα 射线（λ≈5.42 Å），工作电压 40kV，电流 40mA，2θ 范围 5-80°，采用连续扫描模式，扫描速度为 1°/min。掠入射 XRD 的探测深度与掠入射角和靶材料的吸收系数相关，Cu Kα 射线在 2M、3O 和 4M 型钙钛锆石中的穿透深度利用公式计算出，如表 1 所示[28, 33, 34]。

表 1　GIXRD 在不同掠入射角下对三种钙钛锆石样品探测的深度(μm)

掠入射角 / 样品	1°	1.5°	2°	2.5°	3°	4°
Zirconolite-2M	0.43	0.65	0.86	1.08	1.29	1.72
Zirconolite-3O	0.31	0.46	0.62	0.77	0.93	1.24
Zirconolite-4M	0.36	0.54	0.72	0.91	1.09	1.45

拉曼光谱（Raman）的探测深度一般约 10nm，可高效识别晶体的中短程有序的变化，是研究辐照损伤效应的有效手段之一。本文中的 Raman 数据通过法国 HORIBA JY 公司的 LabRAM HR Evolution 高分辨拉曼光谱仪收集，其空间分辨率为 2μm^2。采用标准模式，激发波长 532nm，收集范围 100-4000cm^{-1}。测试前通过硅箔（520.7cm^{-1}）对仪器进行了校准。X 射线光电子谱（XPS）是探测样品辐照前后价态变化与结晶行为的有效

手段之一。XPS 光谱数据通过赛默飞 Fisher Scientific K-Alpha 仪器探测，激发源为 Al K_α X 射线源（$h\nu = 1486.8$ eV），真空度~2×10^{-9} mbar。X 射线探测光斑大小为 400μm，工作电压 12kV，灯丝电流 6mA，元素精细谱扫描通能为 30/50eV，步长 0.05/0.1eV，每个元素窄谱经过 5 次以上循环信号累加获得。所有 XPS 光谱数据均用 284.8eV 的 C 1s 结合能进行了校正。

3 结果与讨论

3.1 Zirconolite-2M 的辐照损伤

图 3a 展示了不同入射角探测 1×10^{16} ions/cm^2（约 0.2dpa）剂量辐照 zirconolite-2M 归一化的 GIXRD 图谱。掠入射角为 1°时，除~33°的微弱衍射峰外均能与 zirconolite-2M 的衍射线一一对应，但衍射峰展宽明显[11]。这说明在 1×10^{16} ions/cm^2 辐照后约 0.43μm 深度主相依旧为 zirconolite-2M，存在阳离子无序，结合图 2 推测样品在该深度下的辐照损伤积累较低。X 射线以 1.5°入射时探测样品的深度约为 0.65μm 接近最大 DPA 深度，在约 31.2° (Z(008))观察到属于 ziriconolite-4M 的衍射峰，且~15.8°的衍射峰明显增强，高角度（50°到 60°附近）衍射峰出现了明显的变化，钙钛矿的特征衍射峰（~33°）也发现了明显的劈裂双峰[6, 10, 35]。说明在该损伤深度发生了晶相转变，至少包含 ziriconolite-2M、ziriconolite-4M 和钙钛矿三种晶相结构且含有一定的无序/非晶成分。GIXRD 的掠入射角增加到 2°时探测深度基本达到辐照的最大深度。此时，GIXRD 中衍射峰的展宽更明显，能观察到明显漫散射，在 32°附近的 2M 特征衍射峰处发现明显的新峰 Z(008)，约 15.8°处的衍射峰明显减弱，约 39°（Z(-406)/P(331)），52°（Z(-4010)/P(440)）处的衍射峰展宽且强度增强，且在 59°和 62°附近出现尖锐的衍射峰，说明样品该深度范围包含 2M、4M 和烧绿石晶相，含有钙钛矿和非晶化/高度无序成分[6, 10, 21, 24, 28, 36]。3°和 4°入射角的探测样品深度已远超辐照损伤层深度，GIXRD 谱图也显示出更尖锐且半高宽窄的 zirconolite-2M 衍射峰。因此，辐照后的 zirconolite-2M 样品以 1.5°和 2°掠入射角探测 GIXRD 能获得完整的辐照结构损伤信息。Zirconolite-2M 在 1×10^{16} ions/cm^2 的剂量下向 zirconolite-4M、无序烧绿石结构与非晶化转变。Wang 等人也报道了类似的研究结果[21, 22]。

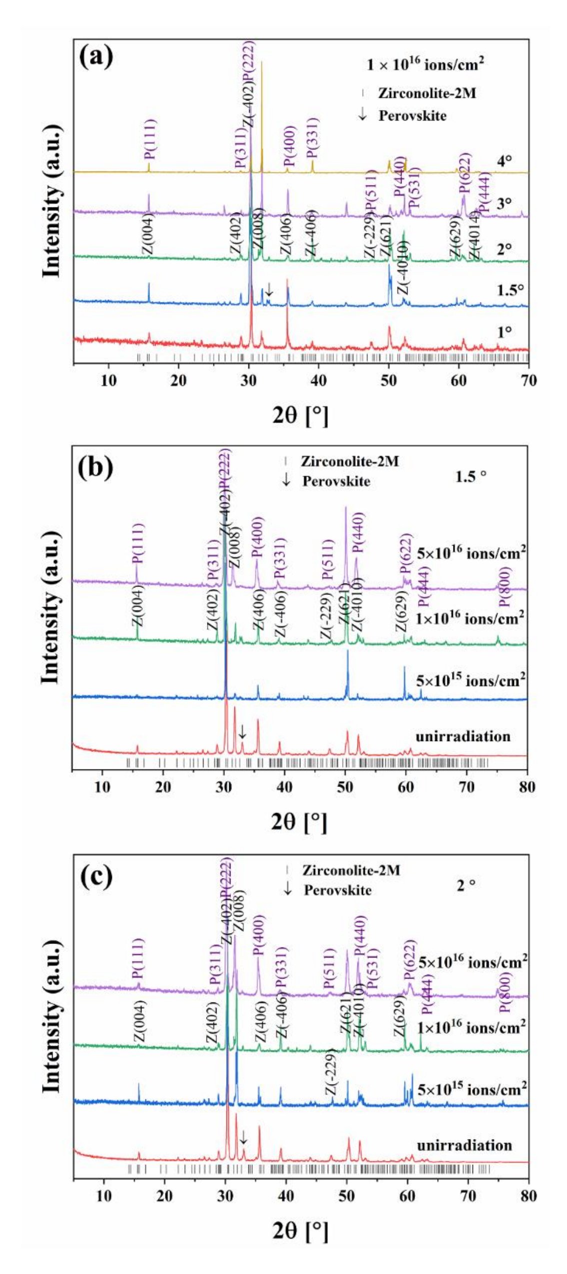


图3　Zirconolite-2M样品辐照前后归一化的GIXRD谱，P(hkl)：pyrochlore，Z(hkl)：zirconolite-4M（在线彩图）

图 3b 展示了 1.5°入射角探测的 5×10^{15} ions/cm^2 -5×10^{16} ions/cm^2 剂量辐照 zirconolite-2M 归一化的 GIXRD 谱图。在 5×10^{15} ions/cm^2 剂量下 GIXRD 的衍射峰几乎与 zirconolite-2M 相的布拉格衍射线一一匹配，说明在该剂量下样品只出现了肿胀和轻微无序[11]。1×10^{16} ions/cm^2 剂量下出现了 2M 到 4M 的晶相转变。剂量到 5×10^{16} ions/cm^2 后衍射峰继续展宽且向低角度偏移，峰型与 4M 和 pyrochlore 相匹配较好，说明主晶相转变为 zirconolite-4M 或 pyrochlore，且晶格继续肿胀，无序/非晶化程度增加。图 3c 显示 2°入射角探测辐照后 zirconolite-2M 的 GIXRD 谱图。剂量为 5×10^{15} ions/cm^2 时，衍射峰与 zirconolite-2M 对应，存在一定的结构肿胀、扭曲和无序化。当剂量为 1×10^{16} ions/cm^2 时，在 60° 附近出现两个明显的窄尖峰，大部分衍射峰的展宽更明显，且向低角度偏移，说明样品晶格肿胀、无序/非晶程度增强，辐照诱导 zirconolite-4M 晶相生成[6, 10]。到 5×10^{16} ions/cm^2 时，主要衍射峰展宽明显，P(400)/Z(406)、P(800)衍射峰增强，主要衍射峰与 zirconolite-4M

和 pyrochlore 的衍射峰匹配较好，约 32°的 zirconolite-2M 衍射峰依旧被观测到，说明该样品主相为 zirconolite-4M，次相为 pyrochlore 和 zirconolite-2M，并存在较多的晶格原子无序或非晶成分。结合图 3b 和 c 发现样品随着辐照剂量增加晶格逐渐肿胀且发生晶相演变，在 5×10^{16} ions/cm^2 剂量下样品主相转变为 zirconolite-4M 并有部分 pyrochlore 和 zirconolite-2M 晶相，样品存在较大程度晶格原子无序和非晶成分。结合图 2 知，距表面~0.4μm 深度内的 DPA 增加不明显，深度在 0.6 到 0.7μm 时 DPA 急剧增加，然后急剧减小，且 2°入射角探测到了少量未辐照层信息，这可以解释在高剂量下是多种晶相共存，而非晶相依次演变到非晶的直观变化。

图4a为zirconolite-2M样品在1×10^{17} ions/cm^{2}剂量辐照前后归一化的Raman光谱，旨在研究该样品辐照前后的结构化学配位变化。Zirconolite-2M的Raman光谱中约760 cm^{-1}的峰为TiO_6八面体的特征伸缩振动，700 cm^{-1}以内的振动峰是zirconolite-2M中阳离子和氧原子的键振动[30, 37, 38]。其中179和398cm^{-1}对应ZrO_7和TiO_6多面体内部振动，317cm^{-1}对应CaO_8多面体振动，457 cm^{-1}主要是Ti-O弯曲振动[38]。辐照后的Raman光谱317、398 cm^{-1}振动峰基本保持不变，317 cm^{-1}振动峰是典型的E_g+F_{2g}弯曲振动，属于萤石类氧化物的特征振动，398 cm^{-1}是TiO_6的内部振动[7, 8, 30, 39-41]。烧绿石的特征Raman振动峰236(F_{2g})、317(E_g+F_{2g})、510(A_{1g})、578(F_{2g}) cm^{-1}被观察到，说明辐照后的样品中主要含有烧绿石晶相[39, 40]。辐照后，TiO_6的伸缩振动峰劈裂成尖峰~740 cm^{-1}和肩峰796 cm^{-1}，也说明样品结构发生了转变，可能存在复数TiO_6配位的晶相。约1550 cm^{-1}的Raman峰应该是Fe-O振动和Nd 4f电子荧光/游离Nd-O振动贡献的，其原因可能是Fe和Nd在辐照后从zirconolite-2M晶格迁移析出成为自由离子或非晶成分，或原子重排形成的无序度较高的晶体结构[42-45]。此外，zirconolite-2M辐照后的Raman光谱中约166、367、479 cm^{-1}等振动峰应属于单斜钙钛锆石（2M/4M）的特征峰[38, 40]。结合GIXRD发现zirconolite-2M随着辐照剂量增加的结构损伤行为，说明在1×10^{17} ions/cm^{2}剂量辐照下样品晶相可能转变为烧绿石，且有4M/2M钙钛锆石晶相，出现了相当程度的无序化和非晶化。

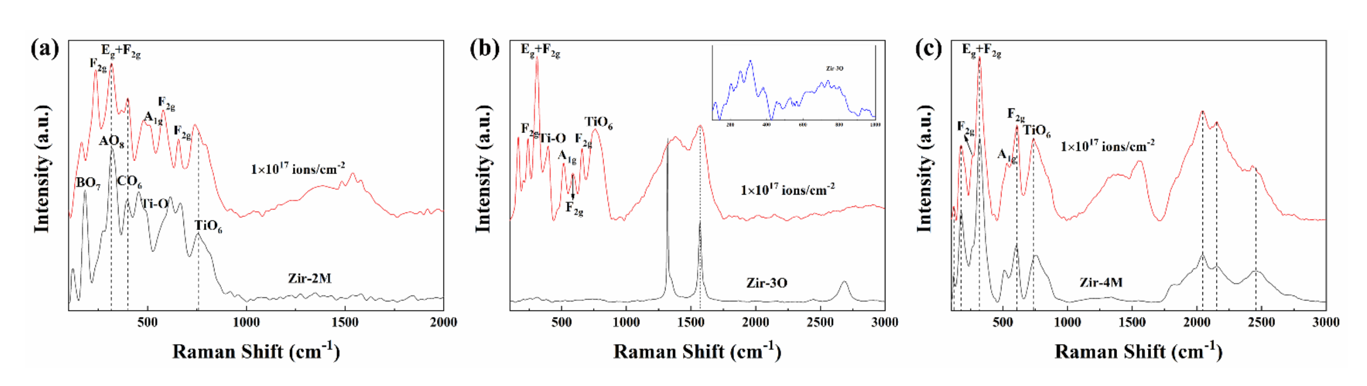


图4　三类钙钛锆石（ABC_2O_7）样品在1×10^{17} ions/cm^{2}剂量辐照前后归一化的Raman光谱，(a) zirconolite-2M，(b) zirconolite-3O，(c) zirconolite-4M（在线彩图）

图5a-f分别为zirconolite-2M样品在1×10^{17} ions/cm^{2}辐照前后的Ti 2p、Zr 3d、Nd 3d、Ca 2p、Fe 2p和O 1s高分辨XPS光谱。辐照后Ti 2p、Zr 3d和Nd 3d的XPS峰向低结合能方向偏移，说明这些金属阳离子周围的电子密度（有效负电荷）增加，即Ti-O、Zr-O和Nd-O键的共价性增强，可能出现了玻璃相或非晶成分[46, 47]。Ca 2p和

Fe 2p的XPS峰相对强度急剧降低的同时向高结合能方向偏移，说明Fe和Ca离子的局部电子密度降低，配位数可能增加，其原因可能是Ca和Fe离子更容易在α粒子辐照下离位和迁移，成为无序/自由离子并重排形成局部短程有序结构（如纳米烧绿石/萤石、weberite等）[27,41,46]，这与Raman分析结果一致。此外，结合辐照后金属阳离子的XPS峰相对强度急剧降低，说明zirconolite-2M在1×10^{17} ions/cm^{2}剂量辐照下晶格遭到了破坏，产生了晶格阳离子反位无序和迁移，并存在相当程度的非晶化。在晶体中氧与不同阳离子配位在O 1s的XPS峰存在细微的差异，如图5f所示，约531.5 eV的O 1s肩峰主要由Nd-O的O^{2-}贡献[48,49]，529.5 eV附近的强峰主要由Ca-O、Ti-O等M-O（M指代金属阳离子）的晶格O^{2-}贡献[31,49-51]。辐照后，O 1s的XPS由双峰变成了单峰，且偏移到~532.4 eV处，进一步说明晶格M-O键被扭曲破坏。由于晶格M-O配位键被破坏，产生了大量的非晶格氧或氧空位，可能有亚态氧、游离氧、入射He^{2+}离子与O^{2-}的复合形态等，结合Raman证明该辐照样品含有高度结构无序与大量非晶成分[48,49,51]。

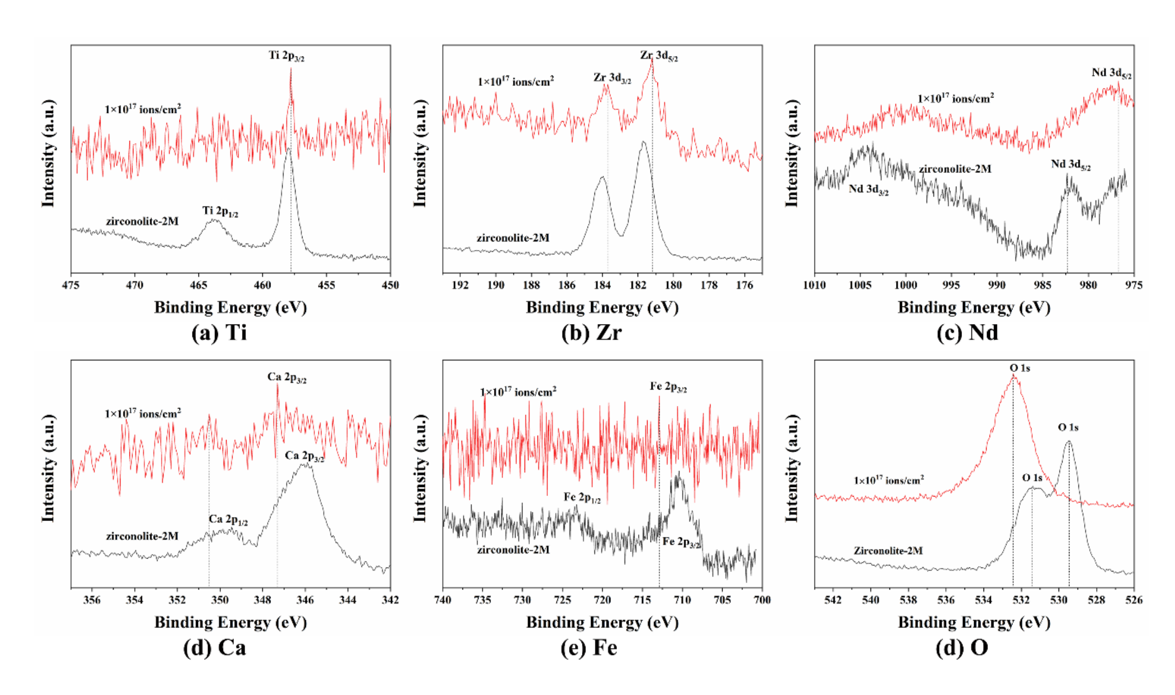


图5　Zirconolite-2M样品在1×10^{17} ions/cm^{2}剂量辐照前后的归一化XPS光谱（在线彩图）

3.2 Zirconolite-3O 的辐照损伤

图6a展示了zirconolite-3O在5×10^{16} ions/cm^{2}剂量下不同掠入射角探测的归一化GIXRD谱。掠入射角为1°时，GIXRD的衍射峰（除~32.5°外）基本与zirconolite-3O匹配，其中~32.5°峰是钙钛矿的特征衍射峰，30°附近的衍射峰展宽并分裂成数个峰，说明存在晶格肿胀程度不同zirconolite-3O或另一种无序萤石衍生相（如无序烧绿石/缺陷萤石结构）[4,9,35]。入射角为1.5°时，衍射峰宽增加且出现择优取向，存在一定量的漫散射，说明在该损伤深度结构无序度/非晶化增加，主相依旧为zirconolite-3O。入射角增加到2°时，衍射峰的半高宽更宽，说明发生更高程度的结构无序或非晶化。此外，1.5°和2°入射角的GIXRD在30°附近出现多峰，说明可能出现了新的晶相，特别2°入射角的部分衍射峰明显增强，且部分zirconolite-3O弱特征峰几乎无法观测，说明新出现的晶

相可能是无序烧绿石或缺陷萤石[6, 28, 52]。2.5°入射角时，衍生峰出现了明显的择优取向，烧绿石的衍射峰（约30°、35°、37°、51°等）显现得更明显，结合表1和图2知该探测深度接近最大辐照损伤深度，说明样品在5×10^{16} ions/cm^{2}剂量下发生了zirconolite-3O到烧绿石相的转变，伴随部分结构无序或非晶成分。

图6b展示了2°掠入射角探测的zirconolite-3O样品辐照后归一化GIXRD图谱。随着辐照剂量的增加衍射峰向低2θ角移动，说明样品晶格随剂量增加逐渐肿胀。5×10^{15} ions/cm^{2}剂量下的衍射峰（除31.7°、48.3°）与zirconolite-3O的衍射线一一匹配，31.7°和48.3°两个衍射峰是钙钛矿相的特征峰，衍射峰的半高宽相比未辐照样品有明显的展宽，说明在发生了部分晶格肿胀和阳离子无序排列，未辐照的zirconolite-3O的XRD图谱中未观察到钙钛矿的峰，说明辐照诱导部分zirconolite-3O转变成正交钙钛矿晶相结构[9, 35]。当剂量增加到1×10^{16} ions/cm^{2}时，钙钛矿的特征峰已弱到几乎融入背底，峰强比发生了明显的变化，50°-60°附近属于zirconolite-3O的特征峰强度急剧降低，同时P(331)、P(440)等衍射峰强度明显增加，说明可能出现了烧绿石晶相[7, 8, 28]，同时衍射峰向低角度偏移且半高宽未有进一步展宽，表明样品晶格继续肿胀，无序/非晶没有明显增加，原因可能是钙钛矿在更高辐照剂量下转变为烧绿石晶相，减缓了样品的非晶化进程。剂量为5×10^{16} ions/cm^{2}时，烧绿石和3O钙钛锆石结构无序度/非晶化程度增加（半高峰展宽），该剂量下样品的晶相成分主要包含zirconolite-3O和烧绿石结构，晶格持续肿胀且无序/非晶化程度增加。由表1和图2知，2°和2.5°入射角探测的GIXRD最能反应辐照层的结构损伤信息，其中2.5°入射角探测深度近似完全包含辐照损伤信息。图6c为入射角2.5°的GIXRD，5×10^{15} ions/cm^{2}剂量下的GIXRD存在明显择优取向，钙钛矿和zirconolite-3O的衍射峰被明显区分开，再次强力的证明发生了zirconolite-3O到钙钛矿的晶相结构转变；Zirconolite-3O衍射峰相比未辐照样品出现明显展宽现象，当衍射峰略向高角度方向移动，说明zirconolite-3O在该剂量辐照下阳离子高度无序后重排形成钙钛矿相，同时导致zirconolite-3O晶格收缩。1×10^{16} ions/cm^{2}剂量下的GIXRD衍射峰与未辐照样品的XRD衍射峰位置基本一致，峰展宽未有较为明显的增加，未观察到钙钛矿的特征衍射峰，发现P(331)、P(511)和P(440)等烧绿石的特征衍射峰。说明，随着剂量增加正交钙钛矿向烧绿石晶相转变，同时无序的阳离子再次重排形成无序度相对较低的zirconolite-3O或烧绿石晶相。5×10^{16} ions/cm^{2}剂量的衍射峰也出现择优取向，烧绿石相的衍射峰完全显现，zirconolite-3O的衍射峰仍有保留，衍射峰未进一步展宽，说明主体晶体结构转变为烧绿石，晶相转变可能会抑制样品无序/非晶化。综上，GIXRD结果显示zirconolite-3O样品随着辐照剂量增加晶格肿胀并逐渐无序/非晶化，晶相结构发生从zirconolite-3O到钙钛矿到烧绿石再非晶的转变，晶相转变一定程度上抑制样品的晶格原子无序和非晶化演化。

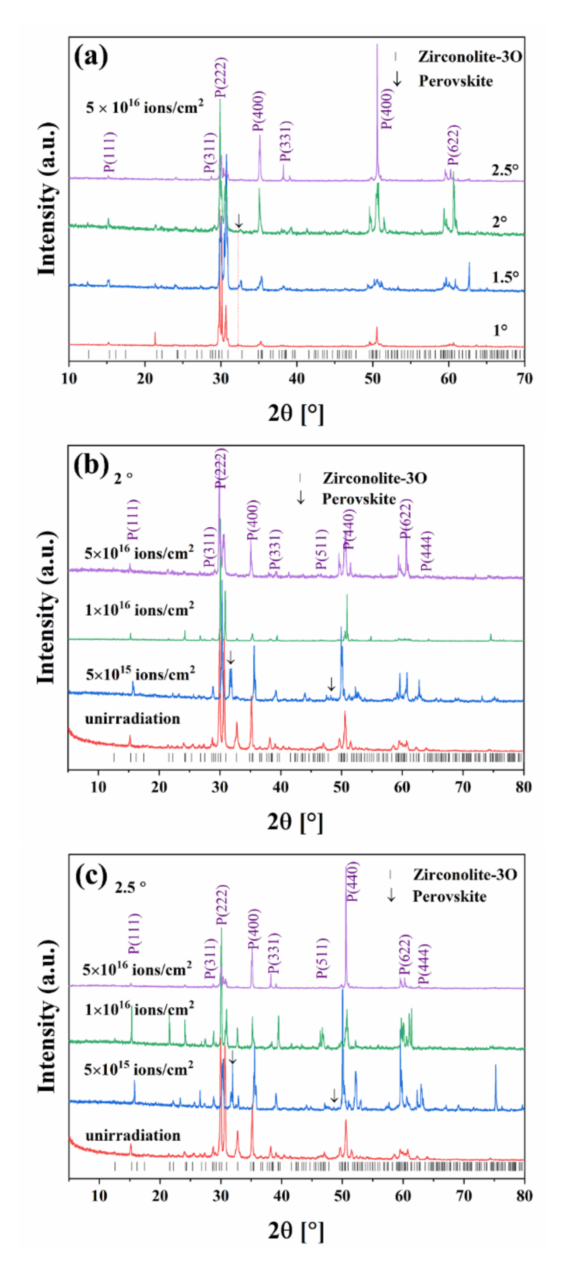


图6　Zirconolite-3O样品辐照前后归一化的GIXRD图谱，P(hkl)：pyrochlore（在线彩图）

图4b展示了1×10^{17} ions/cm^{2}剂量辐照zirconolite-3O前后归一化的Raman光谱。辐照前在约1319cm^{-1}、1570cm^{-1}出现强峰，在约2692cm^{-1}观测到明显的振动峰，在2446cm^{-1}有一个弱振动峰，由于1500cm^{-1}附近的两个峰强度过高，1000cm^{-1}以内振动峰难以观测，在内嵌放大图中可观测到100-1000cm^{-1}范围内存在zirconolite-3O的M-O键振动峰。因Zirconolite-3O中Fe和Nd的含量较高，约1319cm^{-1}、1570 cm^{-1}的强峰应属于属于Fe-O键振动，可能有部分Nd^{3+} 4f电子荧光贡献，2446cm^{-1}和2692cm^{-1}两个Raman峰属于Nd-O键的特征振动[42, 44, 45, 53-55]。辐照后，1000cm^{-1}以下的Raman振动峰显现，说明相对强度增加，包含764cm^{-1}、658cm^{-1}、588cm^{-1}、517cm^{-1}、398cm^{-1}、310cm^{-1}、240cm^{-1}和166 cm^{-1}等，主要是烧绿石和3O钙钛锆石的M-O键伸缩和弯曲振动贡献[7, 8, 30, 37, 52]。约2446cm^{-1}和2692cm^{-1}的晶格Nd-O键振动峰已无法观测到，说明Nd-O晶格配位键遭受严重破坏，结合GIXRD分析其原因可能是Nd在钙钛矿中的固溶率较低，在zirconolite-3O到钙钛矿相变时析出，在后续转变为

烧绿石时难以再进入烧绿石晶格[4, 5, 53]。1500cm^{-1}附近的两个峰极大展宽，说明Fe-O键扭曲且结合强度减弱/含量减少，此处可能有非晶/析出的Nd^{3+} 4f电子荧光峰和游离Nd-O键振动贡献[42-45]。说明在1×10^{17} ions/cm^{2}剂量辐照下样品以无序烧绿石结构为主，可能有钙钛锆石晶相，存在一定程度的晶格原子无序/非晶化。结合GIXRD在He^{2+}离子辐照下发生zirconolite-3O无序到钙钛矿到烧绿石到非晶化转变的结果，说明Nd和Fe可能在无序到有序重排再无序的过程中被部分析出，这解释了zirconolite-3O在1×10^{17} ions/cm^{2}剂量辐照后的Nd振动峰展宽且峰强急剧减弱，Fe-O和Nd-O振动模式相对强度减弱的现象。

图7显示zirconolite-3O样品在1×10^{17}ions/cm^{2}剂量辐照前后的归一化XPS光谱，图7a和e显示辐照后Ti 2p和Fe 2p的XPS峰相对强度很低，几乎快被背景噪声覆盖，表明原有的晶格Fe-O键和Ti-O键被辐照扭曲或破坏，与Raman分析结果一致。结合GIXRD分析其原因可能是在辐照过程中zirconolite-3O中Fe和Ti原子经历了无序化后原子重排再无序的过程，进而导致Fe、Ti金属元素偏析和Fe-O、Ti-O离子键的扭曲破坏。图7b显示辐照后Zr 3d XPS峰强减弱，说明Zr-O键遭到一定程度破坏。图7c显示辐照后Ca 2p的XPS峰变得窄而尖，可能是Ca在zirconolite-3O、钙钛矿和烧绿石结构中主要以晶格原子形式存在导致的。此外，辐照后，Zr 3d和Ca 2p的XPS峰均向高结合能方向移动，根据Chen和Gupta等人的研究说明Zr和Ca因辐照诱导发生了局部原子结构重排且Ca、Zr原子的电子密度降低、配位数增加[46, 47]。该结果可能成为zirconolite-3O辐照后晶格阳离子无序重排向烧绿石等立方缺陷萤石衍生结构转变的证据，因为缺陷萤石衍生结构中Ca和Zr的配位数高于钙钛锆石。图7d显示辐照后的Nd 3d XPS峰向低结合能方向偏移、强度降低并展宽，说明Nd-O键的强度减弱。同时，Nd 3d的XPS峰向低结合能方向移动，说明Nd周围的电子密度增加，Nd-O共价性增强，即在晶格原子无序到重排有序再无序的过程中较多Nd被偏析出晶格，形成无序/游离Nd-O键，可能形成玻璃相等非晶成分[46, 47]。图7f显示辐照后的O 1s峰变为单峰且向高结合能方向移动，其原因是辐照后样品晶格原子无序且部分非晶使得晶格氧稳定性降低，同时无序/游离氧及氧空位可能与空气中的水和CO_2等结合形成表面污染的非晶C-O/H-O键等，最终形成了约532eV的单宽峰[50]。结合GIXRD、Raman和XPS分析说明zirconolite-3O在1×10^{17}ions/cm^{2}剂量辐照下有序晶相转变为以烧绿石/萤石等立方晶相为主，并存在高度晶格原子无序和非晶化成分。

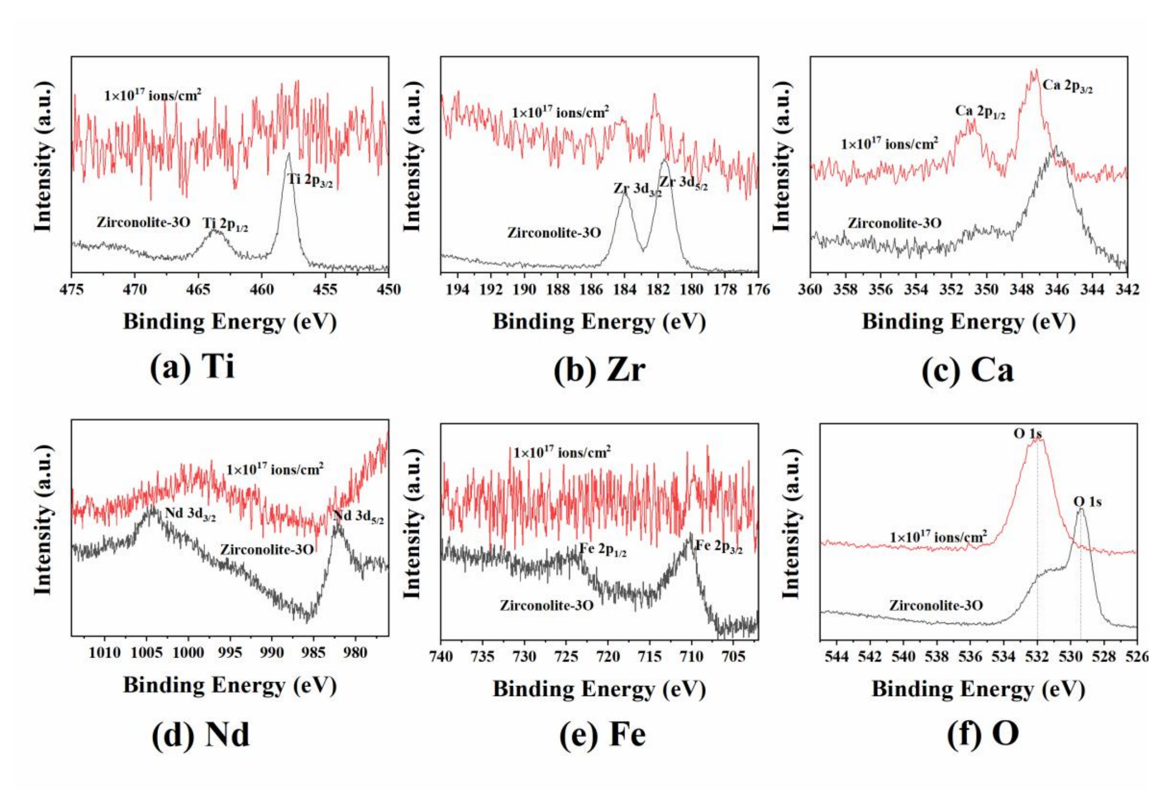


图7　Zirconolite-3O在1×10^{17} ions/cm^{2}剂量下辐照前后的归一化XPS光谱（在线彩图）

3.3 Zirconolite-4M 的辐照损伤

图8a展示了不同掠入射角探测的1×10^{16} ions/cm^{2}剂量辐照zirconolite-4M归一化的GIXRD谱。其中，1°掠入射角的衍射峰与zirconolite-4M的布拉格衍射线一一匹配，半高宽展宽，说明在该辐照（探测）深度样品的晶相为zirconolite-4M，晶格肿胀且原子无序，可能含有非晶化成分[10]。当入射角为1.5°时，衍射峰与zirconolite-4M的布拉格衍射线匹配，衍射峰的半高宽变窄，说明在该探测深度范围无序/非晶成分比例可能更低。由图2和表1知1°和1.5°入射角的探测深度分别为0.36和0.54μm，距表面0.36-0.54μm深度的DPA损伤更大，因此，随着DPA增加部分高度无序的zirconolite-4M转化为缺陷萤石/烧绿石结构，它们均为萤石衍生结构，部分峰型重合。2°入射角的衍射峰出现择优取向，在~31°、35°、38°等处出现分峰，表明样品中出现了无序烧绿石或缺陷萤石相[25, 27, 29]。2.5°入射角的衍射峰形与zirconolite-4M基本一致，半高宽进一步展宽，说明该探测深度样品的晶相保持为zirconolite-4M，非晶化程度较高。2.5°入射角的探测深度约0.1μm，样品在0.72-0.80μm深度处的DPA损伤较大，因此探测出的非晶成分较多。

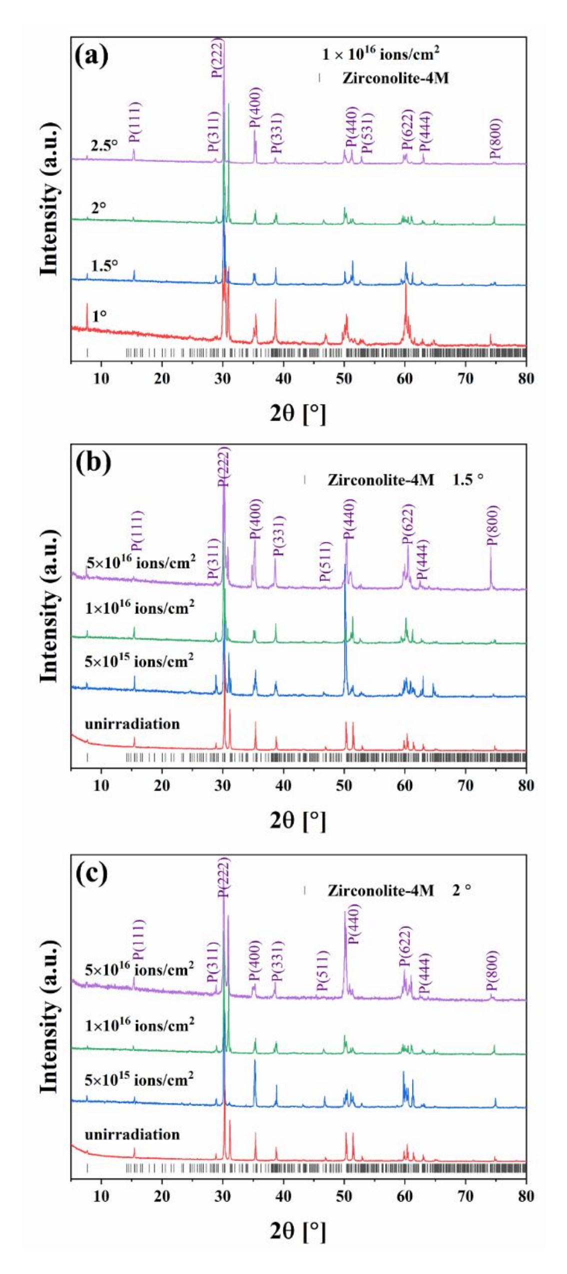


图8 Zirconolite-4M辐照前后归一化的GIXRD图谱，P(hkl)：pyrochlore（在线彩图）

图8b展示了1.5°入射角探测zirconolite-4M辐照后的GIXRD图。5×10^{15} ions/cm^{2}到5×10^{16} ions/cm^{2}剂量的GIXRD衍射峰与zirconolite-4M的布拉格衍射线一一对应，说明在剂量高达5×10^{16} ions/cm^{2}样品晶相主要是zirconolite-4M[10]。5×10^{15} ions/cm^{2}辐照样品的GIXRD显示~7.6°、31°等zirconolite-4M特征峰劈裂，且有择优取向，原因可能是部分zirconolite-4M在辐照下发生了肿胀/原子无序，部分样品未/轻微发生辐照损伤，因此衍射峰重叠交叉，同时导致半高宽展宽。1×10^{16} ions/cm^{2}剂量下未观察到明显的zirconolite-4M衍射峰劈裂现象，~35°出现近似等高的双峰，且~38°、51°等萤石类衍射峰相对强度增加，说明部分高度无序的zirconolite-4M结构可能转变成其他萤石衍生结构（如缺陷萤石或烧绿石）[7, 8, 10, 29]。当剂量增加到5×10^{16} ions/cm^{2}时，衍射峰的位置基本没有发生偏移，说明样品的肿胀已达到近似饱和值，但半高宽明显增加，说明晶格原子无序度/非晶成分增加，缺陷萤石/烧绿石的衍射峰相对强度增加，说明样品中缺陷萤石/烧绿石相对含量增加。图8c显示2°入射

角探测的GIXRD谱图与1.5°的相似，但5×10^{15} ions/cm^2辐照样品的GIXRD谱未观察到明显的衍射峰劈裂现象。2°入射角能探测到最大DPA损伤，可能是高比例肿胀/无序zirconolite-4M被探测到导致未/轻微损伤zirconolite-4M衍射峰被掩盖。1×10^{16} ions/cm^2剂量下观察到了zirconolite-4M衍射峰劈裂和属于缺陷萤石/无序烧绿石衍射峰，证明辐照诱导高度无序的zirconolite-4M原子重排形成缺陷萤石/烧绿石。5×10^{16} ions/cm^2剂量的衍射峰展宽，zirconolite-4M的特征衍射峰被观察到，说明样品以高度肿胀无序的zirconolite-4M为主，可能含有无序烧绿石/缺陷萤石结构以及非晶成分。

图4c展示了zirconolite-4M在1×10^{17} ions/cm^2剂量辐照前后归一化的Raman光谱。辐照前后1000cm^{-1}前的Raman振动峰位置没有明显的变化，说明辐照后样品的主晶相依旧为zirconolite-4M。此外，部分pyrochlore的特征Raman振动峰被观测到，特别是A_{1g}峰的出现证明样品中含有pyrochlore晶相。2000cm^{-1}和2500cm^{-1}附的数个振动峰应是Nd-O振动贡献的，辐照后这些峰相对强度增加，这可能是zirconolite-4M辐照后晶格肿胀扭曲和原子无序/重排形成无序烧绿石/缺陷萤石结构等造成的[53]。辐照后在1500cm^{-1}附近出现振动峰，应是高度无序/非晶Nd与O配位及Nd^{3+} 4f电子荧光所贡献[42, 55]。结合GIXRD分析结果说明在1×10^{17} ions/cm^2剂量下样品中zirconolite-4M与无序/非晶共存，可能含有缺陷萤石/无序烧绿石晶相。

图9展示了zirconolite-4M样品在1×10^{17} ions/cm^2剂量辐照前后归一化的XPS光谱。图9a和b显示辐照后Ti 2p和Zr 3d的XPS峰几乎被背景噪音掩盖，说明样品发生严重肿胀和无序导致Ti-O和Zr-O被严重扭曲，Ti/Zr金属原子可能在晶格原子无序/非晶过程中被析出。图9c显示辐照后Ca 2p的XPS峰向高结合能方向移动且$2p_{1/2}$的峰变得尖锐，说明Ca的电子密度降低，配位数增加，在晶格肿胀和无序中Ca-O更难被扭曲破坏，原因可能是Ca在4M型钙钛锆石主要为CaO_8+少量CaO_7，而在烧绿石等立方缺陷萤石类衍生结构中全为CaO_8配位[46, 47]。图9d显示辐照后Nd 3d的XPS峰减弱、展宽并向低结合能方向偏移，在~992eV处疑似出现一个卫星峰，这可能是Nd在4M钙钛锆石和缺陷萤石中配位数和结合能不同，Nd-O共价性增强，可能部分Nd被析出形成非晶成分[46, 47]。图9e显示辐照后O 1s峰移动到约532eV处且为单峰，结合GIXRD和Raman分析是样品高度肿胀、无序且非晶化，金属阳离子与氧离子高度无序及氧空位加上可能产生的表面水分子/空气污染导致晶格O的峰降低并偏移，非晶格O的峰增强最终形成~532eV的单峰[50]。图9f展示了zirconolite-4M样品辐照前后的survey谱，可以说明样品辐照后产生了结构扭曲与损伤。

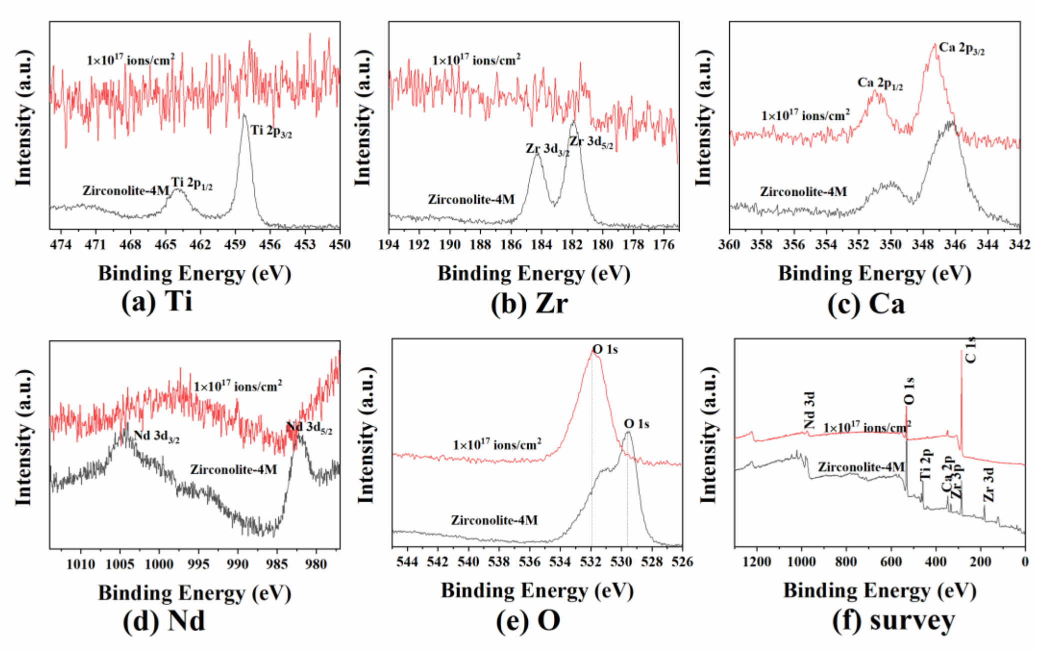


图9　Zirconolite-4M在1×10^{17} ions/cm^{2}剂量下辐照前后归一化的XPS光谱（在线彩图）

4 总　结

本文采用 500 keV He^{2+}离子束辐照模拟研究了 zirconolite-2M、zirconolite-3O 和 zirconolite-4M 三类高放废物固化体在长期地质处置过程中受 α 衰变辐照的结构损伤行为。Zirconolite-2M 陶瓷固化体随着 He^{2+}离子辐照剂量增加发生 zirconolite-2M 到 zirconolite-4M 到烧绿石/缺陷萤石的演变，伴随晶格肿胀、晶格原子无序和非晶化；样品在 5×10^{16} ions/cm^2 剂量以上时晶相转变为高度无序的 zirconolite-4M 和烧绿石相。Zirconolite-3O 固化体在 α 粒子辐照下发生 zirconolite-3O 到烧绿石/缺陷萤石的结构转变过程中会短暂的出现钙钛矿相，同时伴随着晶格肿胀、无序/非晶化。高度无序的晶格原子重排形成新的相对有序的晶相会消耗大量的（辐照）能量，从而减缓非晶化进程。该现象对指导高放废物固化材料选择与性能评价提供了一定的参考意义。Zirconolite-4M 固化体在辐照下发生 zirconolite-4M 到无序烧绿石/缺陷萤石的晶相演变，同时伴随着晶体结构肿胀和一定程度的无序/非晶；剂量到 1×10^{17} ions/cm^2 时主相依旧为 zirconolite-4M，无序度/非晶化有所增加。综上所述，三类钙钛锆石在 He^{2+}辐照非晶化的过程中均会发生晶相结构转变，转变为烧绿石或缺陷萤石晶相，晶相结构转变过程会减缓结构的无序/非晶化；耐辐照性能近似有 4M>2M≈3O，但耐辐照非晶能力差异的定量分析，元素成分含量的影响等还有待进一步研究。本文研究结果对高放废物钙钛锆石固化体的配方设计与辐照稳定性评价具有积极指导意义。

致谢 感谢中国科学院近代物理研究所320kV低能重离子综合研究平台的全体老师给予的辐照实验指导和帮助。

参考文献：

[1] GREGG D J, VANCE E R. Synroc tailored waste forms for actinide immobilization [J]. Radiochimica Acta, 2017, 105(11): 907-925.https://doi.org/10.1515/ract-2016-2604

[2] ORLOVA A I, OJOVAN M I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization [J]. Materials, 2019, 12(16): 2638.https://doi.org/10.3390/ma12162638

[3] WEBER W J, NAVROTSKY A, STEFANOVSKY S, et al. Materials Science of High-Level Immobilization [J]. MRS Bull, 2009, 34(01): 46-52.https://doi.org/10.1557/mrs2009.12

[4] JI S, LI Y, MA S, et al. Synergistic effects of Ln and Fe Co-Doping on phase evolution of $Ca_{1-x}Ln_xZrTi_{2-x}Fe_xO_7$ (Ln = La, Nd, Gd, Ho, Yb) ceramics [J]. J Nucl Mater, 2018, 511: 428-437.https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.09.043

[5] JI S, SU M, LIAO C, et al. Synchrotron x-ray spectroscopy investigation of the $Ca_{1-x}Ln_xZrTi_{2-x}(Al, Fe)_xO_7$ zirconolite ceramics (Ln = La, Nd, Gd, Ho, Yb) [J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(2): 1463-1475.https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.16832

[6] JI S, LIAO C-Z, CHEN S, et al. Higher valency ion substitution causing different fluorite-derived structures in $CaZr_{1-x}Nd_xTi_{2-x}Nb_xO_7$ ($0.05 \leqslant x \leqslant 1$) solid solution [J]. Ceram Int, 2021, 47(2): 2694-2704.https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.119

[7] ZHANG Y B, WANG J, WANG J X, et al. Phase evolution, microstructure and chemical stability of $Ca_{1-x}Zr_{1-x}Gd_{2x}Ti_2O_7$ ($0.0 \leqslant x \leqslant 1.0$) system for immobilizing nuclear waste [J]. Ceram Int, 2018, 44: 13572-13579.https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.191

[8] JAFAR M, ACHARY S N, SALKE N P, et al. X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigations on $CaZrTi_2O_7$-$Y_2Ti_2O_7$ system: Delineation of phase fields consisting of potential ceramic host materials [J]. J Nucl Mater, 2016, 475: 192-199.https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.04.016

[9] MAZZI F, MUNNO R. Calciobetafite (new mineral of the pyrochlore group) and related minerals from Campi Flegrei, Italy: crystal structures of polymignyte and zirkelite: comparison with pyrochlore and zirconolite [J]. Am Mineral, 1983, 68(1-2): 262-276.

[10] COELHO A A, CHEARY R W, SMITH K L. Analysis and Structural Determination of Nd-Substituted Zirconolite-4M [J]. J Solid State Chem, 1997, 129(2): 346-359.https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jssc.1996.7263

[11] WHITTLE K R, HYATT N C, SMITH K L, et al. Combined neutron and X-ray diffraction determination of disorder in doped zirconolite-2M [J]. Am Mineral, 2012, 97(2-3): 291-298.https://doi.org/doi:10.2138/am.2012.3848

[12] EWING R C, HEADLEY T J. Alpha-recoil damage in natural zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) [J]. J Nucl Mater, 1983, 119(1): 102-109.https://doi.org/10.1016/0022-3115(83)90058-2

[13] LUMPKIN G R, EWING R C, CHAKOUMAKOS B C. Alpha-recoil damage in zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) [J]. J, Mater Res, 1986, 1(4).

[14] GILBERT M, DAVOISNE C, STENNETT M, et al. Krypton and helium irradiation damage in neodymium-zirconolite [J]. J Nucl Mater, 2011, 416(1-2): 221-224.https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.089

[15] CLINARD F W, ROHR D L, ROOF R B. Structural damage in a self-irradiated zirconolite-based Ceramic [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1984, 1(2): 581-

586.https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90127-7

[16] FOLTYN E M, CLINARD F W, RANKIN J, et al. Self-irradiation effects in 238Pu-substituted zirconolite: II. Effect of damage microstructure on recovery [J]. J Nucl Mater, 1985, 136(1): 97-103.https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90035-2

[17] JORION F, DESCHANELS X, ADVOCAT T, et al. Zirconolite for minor actinide containment and alpha irradiation resistance [J]. Nucl Sci Eng, 2006, 153(3): 262-271.

[18] STRACHAN D M, SCHEELE R D, BUCK E C, et al. Radiation damage effects in candidate titanates for Pu disposition : Zirconolite [J]. J Nucl Mater, 2008, 372: 16-31.https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.278

[19] DESCHANELS X, SEYDOUX-GUILLAUME A M, MAGNIN V, et al. Swelling induced by alpha decay in monazite and zirconolite ceramics: A XRD and TEM comparative study [J]. J Nucl Mater, 2014, 448(1-3): 184-194.https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.003

[20] EWING R C, WANG L M. Amorphization of zirconolite: alpha-decay event damage versus krypton ion irradiation [J]. Nuclear Inst and Methods in Physics Research, B, 1992, 65(1-4): 319-323.https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)95059-Z

[21] WANG S X, WANG L M, EWING R C, et al. Ion irradiation-induced phase transformation of pyrochlore and zirconolite [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999, 148(1-4): 704-709.https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00847-7

[22] WANG S X, LUMPKIN G R, WANG L M, et al. Ion irradiation-induced amorphization of six zirconolite compositions [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000, 166-167: 293-298.https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00665-5

[23] DAVOISNE C, STENNETT M C, HYATT N C, et al. Krypton irradiation damage in Nd-doped zirconolite and perovskite [J]. J Nucl Mater, 2011, 415(1): 67-73.https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.05.043

[24] SMITH K L, ZALUZEC N J, LUMPKIN G R. In situ studies of ion irradiated zirconolite, pyrochlore and perovskite [J]. J Nucl Mater, 1997, 250(1): 36-52.https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00237-7

[25] LI Y H, WANG Y Q, XU C P, et al. Microstructural evolution of the pyrochlore compound $Er_2Ti_2O_7$induced by light ion irradiations [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012, 286: 218-222.https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.12.034

[26] XIA Y, LIU C G, YANG D Y, et al. Synthesis and radiation tolerance of $Lu_{2-x}Ce_xTi_2O_7$ pyrochlores [J]. J Nucl Mater, 2016, 480: 182-188.https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.08.027

[27] XIA Y, YANG D, CHEN C H, et al. Structural evolution of $Lu_{2-x}Ce_xTi_2O_7$ pyrochlores under 400 keV Ne irradiation [J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(10): 5525-5535.https://doi.org/10.1111/jace.17290

[28] YANG D, XIA Y, WEN J, et al. Role of ion species in radiation effects of $Lu_2Ti_2O_7$pyrochlore [J]. J Alloys Compd, 2017, 693: 565-572.https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.227

[29] YANG D Y, LIU C G, ZHANG K Q, et al. 2.7 MeV Ar^{11+} ion irradiation induced structural evolution in $Lu_2(Ti_{2-x}Lu_x)O_{7-x/2}$ pyrochlores [J]. J Nucl Mater, 2015, 466: 496-501.https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.08.034

[30] KONG L, KARATCHEVTSEVA I, ZHANG Y, et al. The incorporation of Nd or Ce in $CaZrTi_2O_7$ zirconolite: Ceramic versus glass-ceramic [J]. J Nucl Mater, 2021, 543: 152583-152583.https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152583

[31] KAUR R, GUPTA M, KULRIYA P K, et al. Phase analysis and reduction behaviour of Ce dopant in zirconolite [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2019, 322(1): 183-192.https://doi.org/10.1007/s10967-019-06536-3

[32] ZIEGLER J F, ZIEGLER M D, BIERSACK J P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268(11): 1818-1823.https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091

[33] LIPSON H. Elements of X-ray diffraction [J]. Contemporary Physics, 1979, 20(1): 87-88.https://doi.org/10.1080/00107517908227805

[34] VALDEZ J A, CHI Z, SICKAFUS K E. Light ion irradiation-induced phase transformation in the monoclinic polymorph of zirconia [J]. J Nucl Mater, 2008, 381(3): 259-266.https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.07.045

[35] LIU X, LIEBERMANN R C. X-ray powder diffraction study of $CaTiO_3$ perovskite at high temperatures [J]. Phys Chem Miner, 1993, 20(3): 171-175.https://doi.org/10.1007/BF00200119

[36] WEBER W J, HESS N J, MAUPIN G D. Amorphization in $Gd2Ti_2O_7$ and $CaZrTi_2O_7$ irradiated with 3 MeV argon ions [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1992, 65(1): 102-106.https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)95021-I

[37] GAO T, FJELLVåG H, NORBY P. Crystal Structures of Titanate Nanotubes: A Raman Scattering Study [J]. lnorg Chem, 2009, 48(4): 1423-1432.https://doi.org/10.1021/ic801508k

[38] CHEN Y B, WU J Y, HUANG K H, et al. Influence of the dual charge compensator on solid solution of the air-sintered $Ca_{1-x}Ce_xZrTi_{2-2x}Fe_xCr_xO_7$ zirconolite [J]. Ceram Int, 2023, 49(19): 31517-31523.https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.102

[39] FUENTES A F, MONTEMAYOR S M, MACZKA M, et al. A Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability [J]. lnorg Chem, 2018, 57(19): 12093-12105.https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01665

[40] BLACKBURN L R, TOWNSEND L T, LAWSON S M, et al. Phase Evolution in the $CaZrTi_2O_7$-$Dy_2Ti_2O_7$ System: A Potential Host Phase for Minor Actinide Immobilization [J]. lnorg Chem, 2022, 61(15): 5744-5756.https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03816

[41] TRACY C L, SHAMBLIN J, PARK S, et al. Role of composition, bond covalency, and short-range order in the disordering of stannate pyrochlores by swift heavy ion irradiation [J]. Physical Review B, 2016, 94(6): 1-11.https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.064102

[42] LIU X, LI M, YANG S, et al. High-performance scavenging of Nd (III) and Sm (III) from water by a copper-based metal-organic framework HKUST-1 [J]. Journal of Chemical Sciences, 2022, 134(3).https://doi.org/10.1007/s12039-022-02062-0

[43] SALAMAT A, MCMILLAN P F, FIRTH S, et al. Structural transformations and disordering in zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) at high pressure [J]. lnorg Chem, 2013, 52(3): 1550-1558.https://doi.org/10.1021/ic302346g

[44] BISWAL S, BHASKARAM D S, GOVINDARAJ G. Role of graphene oxide in modifying magnetism in α-Fe_2O_3 nanoparticles: Raman and magnetization studies [J]. Mater Chem Phys, 2021, 266(April): 124531-124531.https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124531

[45] SHIM S H, DUFFY T S. Raman spectroscopy of Fe_2O_3 to 62 GPa [J]. Am Mineral, 2002, 87(2-3): 318-326.https://doi.org/10.2138/am-2002-2-314

[46] CHEN J, LIAN J, WANG L M, et al. X-ray photoelectron spectroscopy study of irradiation-induced amorphizaton of $Gd_2Ti_2O_7$ [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(13): 1989-1991.https://doi.org/10.1063/1.1402647

[47] GUPTA M, KULRIYA P K, SHUKLA R, et al. Reduction and structural modification of zirconolite on He+ ion irradiation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2016, 379: 119-125.https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.04.020

[48] BALTRUS J P, KELLER M J. Rare earth oxides Eu_2O_3 and Nd_2O_3 analyzed by XPS [J]. Surf Sci Spectra, 2019, 26(1): 014001-014001.https://doi.org/10.1116/1.5085768

[49] ZHOU Y, LI Y, HAN P, et al. A novel low-dimensional heteroatom doped Nd_2O_3 nanostructure for enhanced electrochemical sensing of carbendazim [J]. New J Chem, 2019, 43(35): 14009-14019.https://doi.org/10.1039/C9NJ02778E

[50] STOCH J, GABLANKOWSKA - KUKUCZ J. The effect of carbonate contaminations on the XPS O 1s band structure in metal oxides [J]. Surf Interface Anal, 1991, 17(3): 165-167.https://doi.org/10.1002/sia.740170308

[51] GUPTA M, KULRIYA P K, SHUKLA R, et al. Reduction and structural modification of zirconolite on He+ ion irradiation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2015, 379: 119-125.https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.04.020

[52] POKHREL M, GUPTA S K, WAHID K, et al. Pyrochlore Rare-Earth Hafnate $RE_2Hf_2O_7$ (RE = La and Pr) Nanoparticles Stabilized by Molten-Salt Synthesis at Low Temperature [J]. lnorg Chem, 2019, 58(2): 1241-1251.https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02728

[53] UMESH B, ERAIAH B, NAGABHUSHANA H, et al. Structural, EPR, optical and Raman studies of Nd_2O_3:Cu^{2+} nanophosphors [J]. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 94: 365-371.https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.03.057

[54] GUPTA M, KULRIYA P K, MEENA R C, et al. Probing swift heavy ion irradiation damage in Nd-doped zirconolite [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2019, 453(April): 22-27.https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.06.002

[55] MIHAYLOVA E M, BYRNE H J. Raman studies of TGS doped with Nd [J]. J Phys Chem Solids, 2000, 61(12): 1919-1925.https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00081-0

The irradiation behavior of 2M, 3O and 4M polytypes zirconolite solid solutions under α particles

Ji Shiyin[1, 2, 3], Ji Xiuhua[1], Song Yanhao[1], Yi Ding[1], Changzhong Liao[4, #], Yuhong Li[5, #]

(1. School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. National Co-Innovation Center for Nuclear Waste Disposal and Environmental Safety, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Tianfu Institute of Research and Innovation, Southwest University of Science and Technology, Chengdu 610299, China;

4. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China;

5. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The long-term structural stability of high-level radioactive wastes was the key for deep geological disposal under irradiation. In this work, 500 keV He^{2+} ion beams irradiation of zirconolite-2M, zirconolite-3O and zirconolite-4M three-type solid solutions were performed to study the structure damage from α decay in long-term deep geological disposal. All samples were synthesized through conventional high-temperature solid-state reaction at 1400°C sintered twice 48h. The grazing incidence x-ray diffraction (GIXRD), Raman and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results indicated that zirconlite-2M sample experienced crystalline phase evolution from zirconolite-2M to zirconolite-4M to disorder pyrochlore and amorphous with irradiation dose increased. For zirconolite-3O sample, the phase transformed to perovskite at 5×10^{15} ions/cm^2 dose, and perovskite quickly transformed to disorder pyrochlore at higher dose. Disorder pyrochlore became major crystal structure when dose increased to 1×10^{17} ions/cm^2. Zirconolite-4M remained with disorder pyrochlore or defect fluorite second phase under 1×10^{17} ions/cm^2 irradiation. Summarily, the irradiation damage resistance of zirconolite-2M was similar with zirconolite-3O, and lower than zirconolite-4M.

Key words: zirconolite; α particles; ion beam irradiation; the immobilization of high-level radioactive waste; irradiation effects

Received date： 2023-mm-dd; **Revised date：** 2024-mm-dd

Foundation item： National Natural Science Foundation of China (12105235, U2167221);

Sichuan Science and Technology Program (2023NSFSC1310, 2021JDTD0019); Doctoral fund of SWUST (20zx7146)

Corresponding author: Changzhong Liao, E-mail: liaocz29@connect.hku.hk; Yuhong Li，E-mail：liyuhong@lzu.edu.cn